

10/542529

PCT/EP 03/14201

RECEIVED 15 JUL 2005

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PCT/EP 03/14201

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 10 FEB 2004  
WIPO PCT

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 02 020.9

**Anmeldetag:** 21. Januar 2003

**Anmelder/Inhaber:** Clariant GmbH,  
Frankfurt am Main/DE

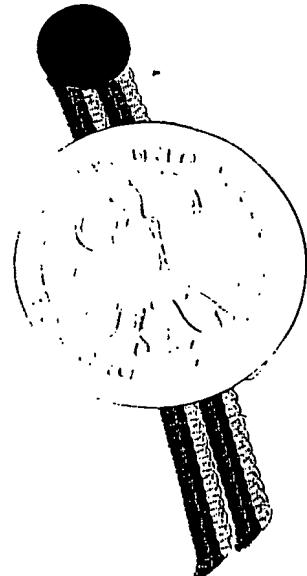
**Bezeichnung:**  $\beta$ -Isoindigofarbstoff

**IPC:** C 09 B, C 07 D

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 13. November 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

Hoiß



A 9161  
08/00  
EDV-L

BEST AVAILABLE COPY

**Beschreibung****5     $\beta$ -Isoindigofarbstoffe**

Die vorliegende Erfindung betrifft neue organische Pigmente und Farbstoffe.

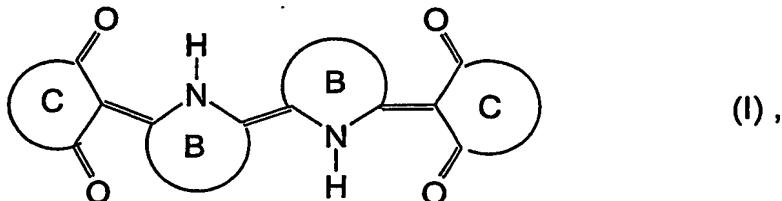
Auf dem Gebiet der Farbstoffe besteht eine ständige Marktnachfrage nach neuen  
10 Farbnuancen, die hohe Migrations- und Lichtechtheiten, gute Wärmestabilitäten und  
eine hohe Färbekraft, sowie im Falle von Pigmenten zusätzlich hohe  
Lösungsmittelechtheiten aufweisen.

US 2,254,354 beschreibt  $\beta$ -Isoindigoverbindungen, die mit einem cyclischen Rest,  
15 der mindestens eine Gruppe  $=\text{CH}_2\text{-CO-}$  enthält, substituiert sind. Die dort genannten  
Verbindungen sind jedoch trübe.

Es bestand die Aufgabe, verbesserte  $\beta$ -Isoindigopigmente bereitzustellen, die neben  
den oben genannten pigmentären Eigenschaften eine höhere Reinheit und Brillanz  
20 als die im Stand der Technik aufweisen.

Es wurde gefunden, dass diese Aufgabe überraschenderweise durch Verbindungen  
der Formel (I) gelöst wird.

25 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Verbindungen der allgemeinen  
Formel (I)

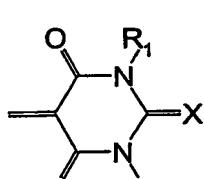


wobei C eine alicyclische oder heterocyclische Gruppe mit  $C_{2v}$ -Symmetrie bedeutet,  
30 und B für ortho-C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Arylen steht.

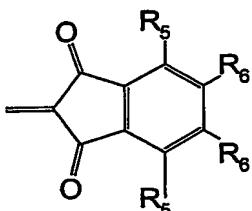
Vorzugsweise sind die Verbindungen der Formel (I) symmetrisch, d.h. die Gruppen B sind jeweils gleich, und die Gruppen C sind jeweils gleich.

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel (I), worin B ortho-Phenyl oder  
5 2,3-Naphthylen ist.

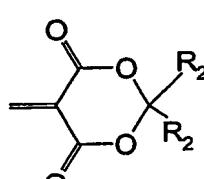
Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der allgemeinen Formel (I) worin der Ring C  
einem Ringsystem mit  $C_{2v}$ -Symmetrie der Formeln (a) bis (d) entspricht,



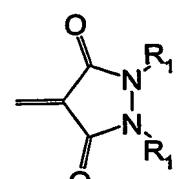
(a)



(b)



(c)



(d)

10

wobei R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkyl-(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-aryl, einen heteroaromatischen Rest mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-COR<sub>3</sub> oder  
15 -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-OR<sub>4</sub>, stehen,  
worin R<sub>3</sub> für Hydroxy, unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach mit Hydroxy oder Amino substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkylamino, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-alkyl)-amino, C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkyl-C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-aryl-amino, (C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Aryl)-amino, Di-(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Aryl)-amino oder C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>-Alkenyloxy steht,  
20 und R<sub>4</sub> für Wasserstoff oder -CO-(C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkyl) steht, und n und m unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 6, bevorzugt 1 bis 4, stehen, und worin in R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> eine C-C-Einheit auch durch eine Ethereinheit C-O-C ersetzt sein kann,  
und X für =O, =S oder =NR<sub>2</sub> steht,  
25 und R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, CN, R<sub>1</sub>, OR<sub>1</sub>, SR<sub>1</sub>, NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>(OR<sub>1</sub>), SO<sub>2</sub>R<sub>1</sub>, SO<sub>2</sub>NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> oder PO<sub>2</sub>(OR<sub>1</sub>) bedeuten.  
Der Begriff der  $C_{2v}$ -Symmetrie ist in der Fachliteratur beschrieben.

Die Substituenten C in Verbindungen der Formel (I) besitzen als  $C_{2v}$ -symmetrische Moleküle die Symmetrieelemente der Identität, eine  $C_2$ -Achse und zwei orthogonal zueinander stehende Spiegelebenen, deren Schnittgerade die  $C_2$ -Achse ergibt.

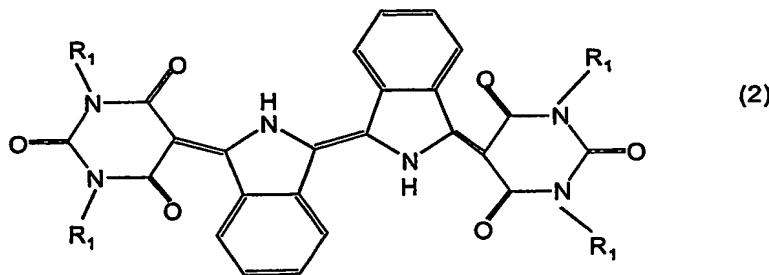
- 5     $R_1$  und  $R_2$  sind besonders bevorzugt Wasserstoff,  $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkyl,  $C_5\text{-}C_6$ -Cycloalkyl,  $C_6\text{-}C_{10}$ -Aryl, Benzyl, Pyridyl, Pyrryl, Thienyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Pyrimidyl, Hydroxycarbonyl- $C_0\text{-}C_{18}$ -alkyl,  $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkoxycarbonyl- $C_0\text{-}C_{18}$ -alkyl, Aminocarbonyl- $C_0\text{-}C_{18}$ -alkyl,  $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkylaminocarbonyl- $C_0\text{-}C_{18}$ -alkyl,  $C_6\text{-}C_{10}$ -Arylaminocarbonyl- $C_0\text{-}C_{18}$ -alkyl, Di( $C_1\text{-}C_{18}$ -alkyl)-aminocarbonyl- $C_0\text{-}C_{18}$ -alkyl,  $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkyl- $C_6\text{-}C_{10}$ -arylaminocarbonyl- $C_0\text{-}C_{18}$ -alkyl und Di( $C_6\text{-}C_{10}$ -aryl)-aminocarbonyl- $C_0\text{-}C_{18}$ -alkyl.
- 10

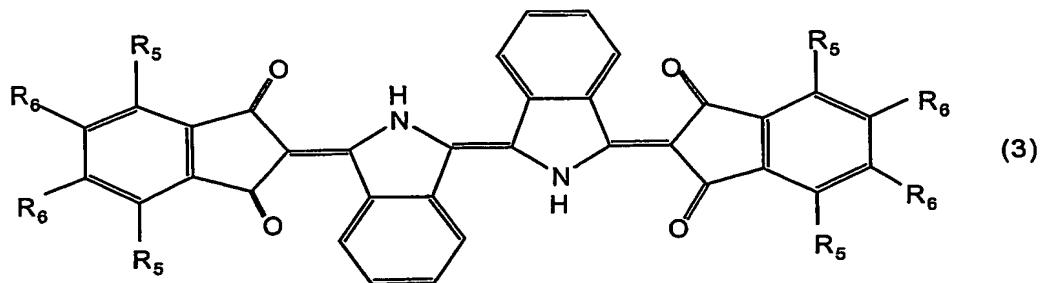
- $R_3$  ist besonders bevorzugt Hydroxy,  $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkoxy,  $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkylamino, Di( $C_1\text{-}C_{18}$ -alkyl)-amino, Benzylamino,  $C_6\text{-}C_{10}$ -Arylamino, Di( $C_6\text{-}C_{10}$ -aryl)-amino oder ( $C_2\text{-}C_{18}$ )-Alkenyloxy.
- 15

- $R_5$  und  $R_6$  sind besonders bevorzugt Wasserstoff, Cl, Br,  $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkyl,  $C_5\text{-}C_6$ -Cycloalkyl, Benzyl,  $C_6\text{-}C_{10}$ -Aryl, Pyridyl, Pyrryl, Thienyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Pyrimidyl,  $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkoxy,  $C_6\text{-}C_{10}$ -Aryloxy,  $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkylthio,  $C_6\text{-}C_{10}$ -Arylthio,  $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkylamino,  $C_6\text{-}C_{10}$ -Arylamino, Di( $C_1\text{-}C_{18}$ -alkyl)-amino,  $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkyl- $C_6\text{-}C_{10}$ -arylamino, Di( $C_6\text{-}C_{10}$ -aryl)-amino,  $SO_3H$ ,  $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkoxsulfonyl,  $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkylsulfonyl und Di( $C_1\text{-}C_{18}$ -alkyl)-aminosulfonyl.
- 20

● Von besonderem Interesse sind die Verbindungen der Formel (2) und (3)

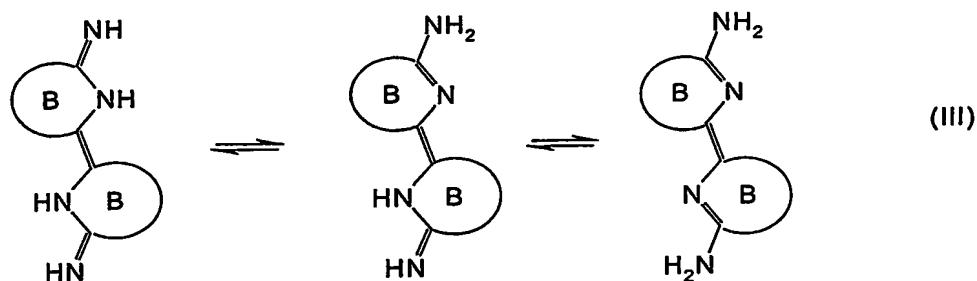
25



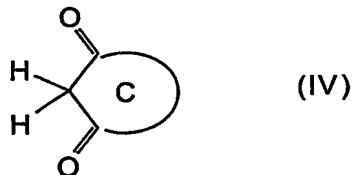


worin R<sub>1</sub>, R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> die vorstehenden Bedeutungen haben.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) durch Kondensation einer Verbindung der Formel (III),



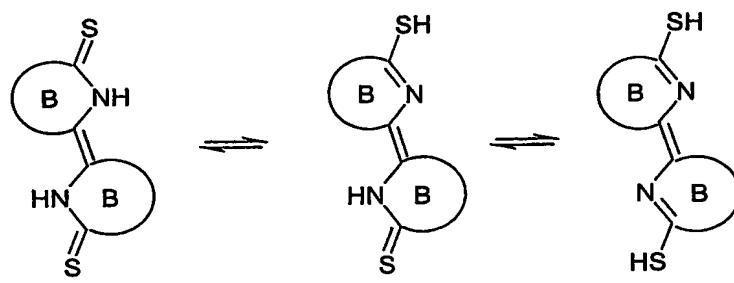
- 10 mit mindestens 2 Molequivalenten einer cyclischen Verbindung der Formel (IV),



- 15 Zweckmäßigerweise erfolgt die Umsetzung bei einer Temperatur von 10 bis 250°C, bevorzugt 100 bis 200°C, vorzugsweise in einem hochsiedenden Lösemittel, wie N-Methyl-pyrrolidon, Propylenglykol, 2-Phenoxyethanol, Chlorbenzol, 1,2-Dichlorbenzol, 1-Chlornaphthalin, N,N-Dimethylanilin, sowie gegebenenfalls in Gegenwart einer organischen Säure, wie z.B. Ameisensäure, Essigsäure und

Propionsäure, oder in Gegenwart einer anorganischen Säure, wie z.B. Schwefelsäure, Salzsäure und Phosphorsäure.

- Die Verbindungen der allgemeinen Formel (III) können nach einem an sich  
 5 bekannten Verfahren (R.P. Smirnov et al, Izv. Vysshikh, Uchebn.Zavednii, Khim. i  
 Khim. Tekhnol. 1963, 6, 1022-4) durch Umsetzung von [1,1']Biisoindolyliden-3,3'-  
 dithionen der Formel (V) mit konzentrierter wässriger Ammoniaklösung im Autoklav  
 in Gegenwart von Natriumnitrit bei 110°C erhalten werden.



10

(V)

- Erfnungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden zum Einfärben  
 oder Pigmentieren von organischen oder anorganischen, hoch- oder  
 niedermolekularen, insbesondere hochmolekularen organischen Materialien  
 15 verwendet.

- Je nach Art ihrer Substituenten und des zu färbenden hochmolekularen organischen  
 Materials können die erfungsgemäßen Verbindungen als polymerlösliche  
 Farbstoffe oder als Pigmente verwendet werden. Im letzteren Fall ist es vorteilhaft,  
 20 die bei der Synthese anfallenden Produkte (Rohpigmente) durch Nachbehandlung in  
 organischen Lösungsmitteln, in denen die Pigmente selbst nicht gelöst werden, und  
 bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise bei 60 bis 200°C, insbesondere bei 70  
 bis 150°C, vorzugsweise bei 75 bis 100°C, in eine feindisperse Form mit oft weiter  
 verbesserten Pigmenteigenschaften zu überführen. Die Nachbehandlung wird  
 25 vorzugsweise mit einer Mahl- oder Knetoperation kombiniert.

Die erfungsgemäßen Farbmittel eignen sich ausgezeichnet zum Färben von  
 hochmolekularen Materialien, die organischer oder anorganischer Natur sein

können, und Kunststoffe und/oder Naturstoffe bedeuten. Es kann sich zum Beispiel um Naturharze, trocknende Öle, Kautschuk oder Casein handeln. Es kann sich aber auch um abgewandelte Naturstoffe handeln, wie beispielsweise Chlorkautschuk, ölmodifizierte Alkydharze, Viskose, Cellulosederivate, wie Celluloseester oder

- 5 Celluloseether, und insbesondere um vollsynthetische organische Polymere (Kunststoffe), die durch Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition erhalten werden können. Aus der Klasse der durch Polymerisation hergestellten Kunststoffe seien besonders folgende genannt: Polyolefine, wie zum Beispiel Polyethylen, Polypropylen, Polyisobutylen, und substituierte Polyolefine, wie beispielsweise  
10 Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylacetale, Polyacrylnitril, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Polyacrylsäure- und Polymethacrylsäureester oder Polybutadien, sowie Copolymerate davon.

Aus der Klasse der durch Polyaddition und Polykondensation hergestellten Kunststoffe seien genannt: Polyester, Polyamide, Polyimide, Polycarbonate,

- 15 Polyurethane, Polyether, Polyacetale, sowie die Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Phenolen (Phenoplaste) und die Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Harnstoff, Thioharnstoff und Melamin (Aminoplaste). Weiterhin kann es sich auch um Silikone oder Silikonharze handeln.

- 20 Solche hochmolekularen Materialien können einzeln oder in Gemischen als plastische Massen, Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen vorliegen. Sie können auch in Form ihrer Monomeren oder im polymerisierten Zustand in gelöster Form als Filmbildner oder Bindemittel für Lacke oder Druckfarben vorliegen, wie  
Leinölfirnis, Nitrocellulose, Alkydharze, Melaminharze und Formaldehydharze oder  
25 Acrylharze.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich demzufolge als Farbmittel in Anstrichfarben auf öliger oder wässriger Grundlage, in Lacken verschiedener Art, Tarnfarben, zum Spinnfärbeln, zum Massefärbeln oder Pigmentieren von

- 30 Kunststoffen, in Druckfarben für das graphische Gewerbe, wie zum Beispiel im Papier-, Textil- oder Dekorationsdruck, und in der Papiermassefärbung, zur Herstellung von Tinten, Ink-Jet Tinten auf wässriger oder nichtwässriger Basis, Mikroemulsionstinten und Tinten, die nach dem Hot-melt Verfahren arbeiten.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind auch geeignet als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, wie beispielsweise Ein- oder Zweikomponentenpulvertonern (auch Ein- oder Zweikomponenten-Entwickler genannt), Magnettoner, Flüssigtoner, Polymerisationstoner sowie Spezialtoner.

- 5 Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze, wie Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethane, einzeln oder in Kombination, sowie Polyethylen und Polypropylen, die noch weitere Inhaltsstoffe, wie Ladungssteuermittel, Wachse oder Fließhilfsmittel, enthalten können oder im 10 Nachhinein mit diesen Zusätzen modifiziert werden.

Des weiteren sind die erfindungsgemäßen Verbindungen geeignet als Farbmittel in Pulver und Pulverlacken, insbesondere in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühbaren Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen

- 15 aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen.

Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen mit üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung.

- 20 So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt. Typische Härterkomponenten (in Abhängigkeit vom Harzsystem) sind beispielsweise Säureanhydride, Imidazole sowie Dicyandiamid und deren Abkömmlinge, verkappte Isocyanate, Bisacylurethane, Phenol- und Melaminharze, Triglycidylisocyanurate, Oxazoline und 25 Dicarbonsäuren.

Außerdem sind die erfindungsgemäßen Verbindungen als Farbmittel in Ink-Jet Tinten auf wässriger und nichtwässriger Basis sowie in solchen Tinten, die nach dem hot-melt-Verfahren arbeiten, geeignet.

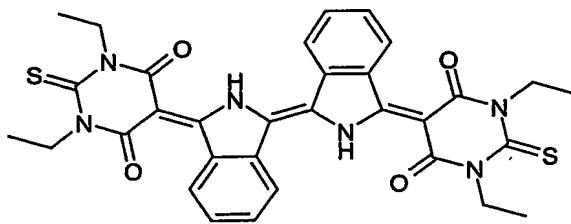
- 30 Ink-Jet-Tinten enthalten im allgemeinen insgesamt 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, (trocken gerechnet) einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Verbindungen.

- Mikroemulsionstinten basieren auf organischen Lösemitteln, Wasser und ggf. einer zusätzlichen hydrotropen Substanz (Grenzflächenvermittler). Mikroemulsionstinten enthalten im allgemeinen 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Verbindungen, 5 bis 99 Gew.-% Wasser und 5 0,5 bis 94,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindung. "Solvent based" Ink-Jet-Tinten enthalten vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-% einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Verbindungen, 85 bis 99,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindungen.
- Hot-Melt-Tinten basieren meist auf Wachsen, Fettsäuren, Fettalkoholen oder 10 Sulfonamiden, die bei Raumtemperatur fest sind und bei Erwärmen flüssig werden, wobei der bevorzugte Schmelzbereich zwischen ca. 60°C und ca. 140°C liegt. Hot-Melt Ink-Jet-Tinten bestehen z.B. im wesentlichen aus 20 bis 90 Gew.-% Wachs und 1 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Verbindungen.
- Weiterhin können 0 bis 20 Gew.-% eines zusätzlichen Polymers (als 15 "Farbstofflöser"), 0 bis 5 Gew.-% Dispergierhilfsmittel, 0 bis 20 Gew.-% Viskositätsveränderer, 0 bis 20 Gew.-% Plastifizierer, 0 bis 10 Gew.-% Klebrigkeitszusatz, 0 bis 10 Gew.-% Transparenzstabilisator (verhindert z.B. Kristallisation der Wachse) sowie 0 bis 2 Gew.-% Antioxidans enthalten sein.
- 20 Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Verbindungen auch als Farbmittel für Farbfilter sowohl für die additive wie subtraktive Farberzeugung sowie für elektronische Tinten („electronic inks“) geeignet.
- Des weiteren eignen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen als Farbmittel in 25 Kosmetik, zur Einfärbung von Saatgut und zur Einfärbung von Mineralölen, Schmierfetten und Wachsen.
- Je nach Art der Substituenten der erfindungsgemäßen Verbindungen, zeichnen sich die erhaltenen Färbungen durch gute Hitze-, Licht- und Wetterechtheit, 30 Chemikalienbeständigkeit und die sehr guten applikatorischen Eigenschaften, z.B. Kristalliserechtheit und Dispergierechtheit und insbesondere durch ihre Migrier-, Ausblüh-, Überlackier- und Lösungsmittelechtheit aus. Die als polymerlösliche Farbstoffe eingesetzten Verbindungen weisen naturgemäß nur eine geringe oder eingeschränkte Lösungsmittelechtheit auf.

Einen weiteren Erfindungsgegenstand bildet eine Zusammensetzung, enthaltend ein organisches oder anorganisches, hochmolekulares oder niedermolekulares, insbesondere hochmolekulares organisches Material, und mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung in einer färberisch wirksamen Menge, in der Regel im 5 Bereich von 0,005 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das organische oder anorganische Material.

Beispiel 1: 3,3'-Bis-(1,3-diethyl-2-thio-4,6-dioxo-tetrahydropyrimidin-5-yliden)-  
10 [1,1']biisoindolyliden

10 g [1,1']Biisoindolyliden-3,3'-diimin und 23,1 g 1,3-Diethyl-2-thiobarbitursäure werden in einer Mischung aus 100 ml NMP und 100 ml Eisessig 4 Stunden bei 155°C gerührt. Die Suspension wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert, mit Ethanol, dann Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 21,3 g  
15 (88 %) eines metallisch grünen Pulvers einer Verbindung folgender Formel erhalten

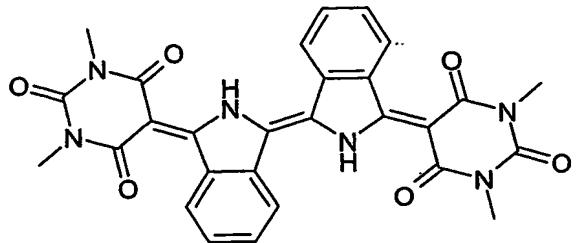


Schmelzpunkt: >300°C

H-NMR ( $D_2SO_4$ ): 8.05 (d, 2H), 7.80 (d, 2H), 7.54 (t, 2H), 7.33 (t, 2H), 3.95 (s, breit, 8H), 0.95 (t, 12H).

Beispiel 2: 3,3'-Bis-(1,3-dimethyl-2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin-5-yliden)-  
[1,1']biisoindolyliden

25 10 g [1,1']Biisoindolyliden-3,3'-diimin und 18,1 g 1,3-Dimethylbarbitursäure werden in einer Mischung aus 160 ml NMP und 40 ml Eisessig 5 Stunden am Rückfluss gerührt. Die Suspension wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert, mit Ethanol, dann Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 14,5 g (70 %) eines nahezu schwarzen Pulvers einer Verbindung folgender Formel erhalten



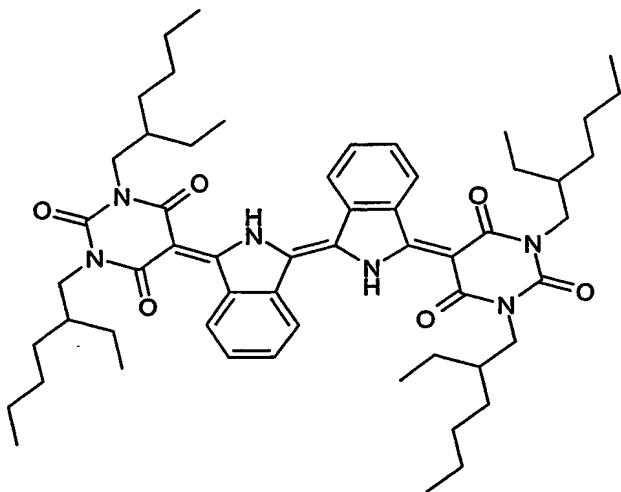
Schmelzpunkt: > 300°C

MS (m/e): 539 [M+H]<sup>+</sup>, 561 [M+Na]<sup>+</sup>

5

Beispiel 3: 3,3'-Bis-(1,3-bis-(2-ethylhexyl)-2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin-5-yliden)-[1,1']biisoindolyliden

10 g [1,1']Biisoindolyliden-3,3'-diimin und 40,9 g 1,3-Bis-(2-ethylhexyl)-barbitursäure werden in einer Mischung aus 100 ml NMP und 100 ml Eisessig 4 Stunden bei 10 155°C gerührt. Die Suspension wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert, mit Ethanol, dann Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 28,8 g (80 %) eines violetten Pulvers einer Verbindung folgender Formel erhalten



15

Schmelzbereich: 198-206°C

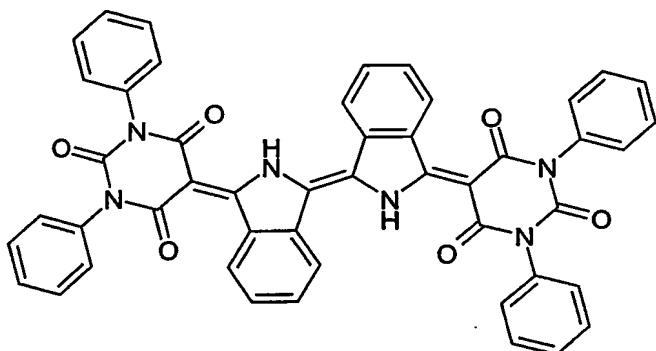
MALDI (m/e, Negativmodus): 930 [M-H]<sup>-</sup>

H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 15.14 (s, 2H), 9.62 (d, 2H), 8.43 (d, 2H), 7.88 (t, 2H), 7.71 (t, 2H), 4.04 (m, 8H), 1.94 (m, 4H), 1.35 (m, 32H), 1.14 (m, 24H)

20

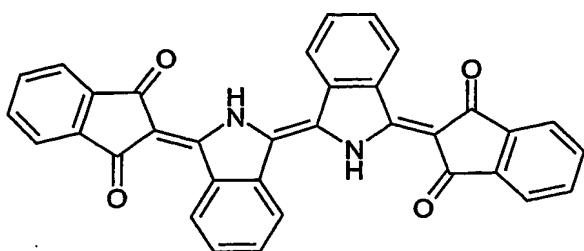
Beispiel 4: 3,3'-Bis-(1,3-diphenyl-2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin-5-yliden)-  
[1,1']biisoindolyliden

19,4 g [1,1']Biisoindolyliden-3,3'-diimin und 50,0 g 1,3-Diphenylbarbitursäure werden  
in einer Mischung aus 230 ml NMP und 350 ml Eisessig 6 Stunden am Rückfluss  
5 gerührt. Die Suspension wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert, mit  
Ethanol, dann Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 48,1 g  
(82 %) eines violetten Pulvers einer Verbindung folgender Formel erhalten



10 Schmelzpunkt: >300°C  
MS (m/e): 787 [M+H]<sup>+</sup>, 809 [M+Na]<sup>+</sup>  
H-NMR (D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): 7.63 (d, 2H), 7.27 (d, 2H), 7.14 (t, 2H), 6.97 (t, 2H), 6.82 (m, 12H),  
6.65 (d, 8H).

15 Beispiel 5: 3,3'-Bis-(1,3-dioxoindan-2-yliden)-[1,1']biisoindolyliden  
10,0 g [1,1']Biisoindolyliden-3,3'-diimin und 16,9 g 1,3-Dioxoindan werden in einer  
Mischung aus 100 ml NMP und 100 ml Eisessig 6 Stunden am Rückfluss gerührt.  
Die Suspension wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert, mit einem Gemisch  
aus NMP und Eisessig (1:1), anschliessend Ethanol, dann Wasser gewaschen und  
20 bei 60°C getrocknet. Es werden 10,8 g (54 %) eines schwarzen Pulvers einer  
Verbindung folgender Formel erhalten

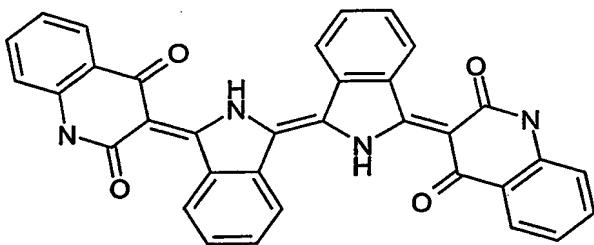


Schmelzpunkt: >300°C

MS (m/e): 519 [M+H]<sup>+</sup>

5 Vergleichsbeispiel 1: 3,3'-Bis-(2,4-dioxo-1,4-dihydro-2H-chinolin-3-yliden)-  
[1,1']biisoindolyliden

5,0 g [1,1']Biisoindolyliden-3,3'-diimin und 14,9 g 1H-Chinolin-2,4-dion werden in einer Mischung aus 90 ml NMP und 10 ml Eisessig 6 Stunden am Rückfluss gerührt. Die Suspension wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert, mit Ethanol, dann 10 Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 6,2 g (59 %) eines nahezu schwarzen Pulvers einer Verbindung folgender Formel erhalten

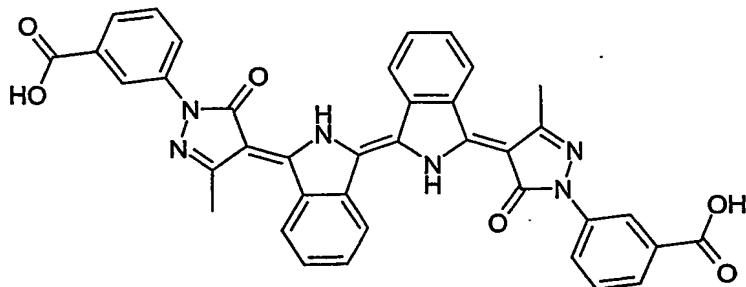


15 Schmelzpunkt: >300°C

MALDI (m/e): 547 [M-H]<sup>-</sup>

Vergleichsbeispiel 2: 3,3'-Bis-(3-methyl-5-oxo-1-(3-carboxyphenyl)-1,5-dihdropyrazol-4-yliden)-[1,1']biisoindolyliden

20 10,0 g [1,1']Biisoindolyliden-3,3'-diimin und 25,3 g 3-Methyl-1-(3-carboxyphenyl)-2-pyrazolin-5-on werden in einer Mischung aus 160 ml NMP und 40 ml Eisessig 5 Stunden am Rückfluss gerührt. Die Suspension wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert, mit Ethanol, dann Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 21,7 g (85 %) eines bräunlich schwarzen Pulvers einer 25 Verbindung folgender Formel erhalten



Schmelzpunkt: >300°C

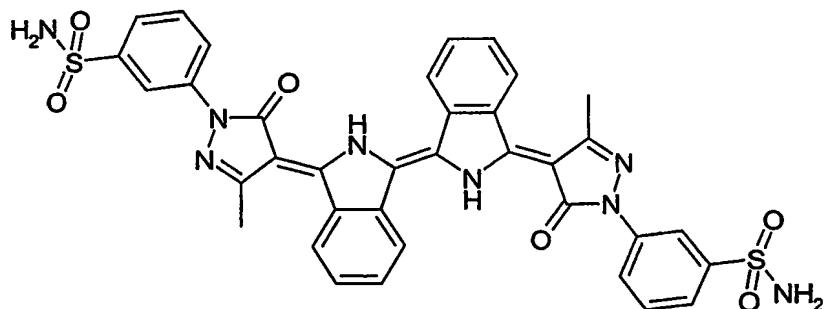
MS (m/e): 661 [M-H]<sup>-</sup>

5

Vergleichsbeispiel 3: 3,3'-Bis-(3-methyl-5-oxo-1-(3-sulfamoylphenyl)-1,5-dihydropyrazol-4-yliden)-[1,1']biisoindolyliden

10,0 g [1,1']Biisoindolylidene-3,3'-diimin und 29,4 g 3-Methyl-1-(3-sulfamoyl)-2-pyrazolin-5-on werden in einer Mischung aus 240 ml NMP und 60 ml Eisessig

10 3 Stunden am Rückfluss gerührt. Die Suspension wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert, mit Ethanol, dann Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 26,7 g (95 %) eines bräunlich schwarzen Pulvers einer Verbindung folgender Formel erhalten



15

Schmelzpunkt: >300°C

MALDI (m/e): 731 [M-H]<sup>-</sup>

20 Anwendungsbeispiele

Zur Beurteilung der Eigenschaften der nach der Erfindung hergestellten Pigmente auf dem Lacksektor wurden aus der Vielzahl der bekannten Lacke ein

aromatenhaltiger Alkydmelaminharzlack (AM) auf Basis eines mittelölichen Alkydharzes und eines butanolveretherten Melaminharzes, sowie ein aromatenfreier lufttrocknender Alkydharzlack (LA) auf Basis eines langölichen Sojaalkydharzes ausgewählt.

5

Zur Beurteilung der Eigenschaften der erfindungsgemäßen polymerlöslichen Farbstoffe wurden glasklares Polystyrol, Polycarbonat oder Polyester als einzufärbende Kunststoffe ausgewählt. Die Herstellung von Prüfkörpern erfolgte durch Spritzgießen.

10

Anwendungsbeispiel 1:

Eine Applikation des Pigments aus Beispiel 1 in LA-Lack ergibt farbstarke, im Vollton deckend schwarze, in der Aufhellung rotstichig blaue Lackierungen.

15 Anwendungsbeispiel 2:

Eine Applikation des Pigments aus Beispiel 2 in LA-Lack ergibt farbstarke, im Vollton deckend schwarze, in der Aufhellung rotstichig violette Lackierungen.

Anwendungsbeispiel 3:

20 Eine Applikation des Pigments aus Beispiel 3 in Polystyrol ergibt im Vollton und in der Aufhellung reine und farbstarke violette Prüfkörper.

Anwendungsbeispiel 4:

25 Eine Applikation des Pigments aus Beispiel 3 in Polyethylenterephthalat ergibt im Vollton und in der Aufhellung reine und farbstarke violette Prüfkörper.

Anwendungsbeispiel 5:

Eine Applikation des Pigments aus Beispiel 4 in AM-Lack ergibt reine und farbstarke, im Vollton dunkle violette, in der Aufhellung rotstichig violette Lackierungen.

30

Anwendungsbeispiel 6:

Eine Applikation des Pigments aus Beispiel 4 in Polycarbonat ergibt im Vollton und in der Aufhellung farbstarke, rotstichig violette Prüfkörper, mit roter Fluoreszenz im Vollton.

**Anwendungsvergleichsbeispiel 1:**

Eine Applikation des Pigments aus Vergleichsbeispiel 1 in AM-Lack ergibt im Vollton deckend schwarze, in der Aufhellung blaustichig violette Lackierungen, die bedeutend trüber sind als die mit Verbindungen der Beispiele 1 bis 5.

5

**Anwendungsvergleichsbeispiel 2:**

Eine Applikation des Pigments aus Vergleichsbeispiel 2 in AM-Lack ergibt im Vollton deckend schwarze, in der Aufhellung violette Lackierungen, die bedeutend trüber sind als die mit Verbindungen der Beispiele 1 bis 5.

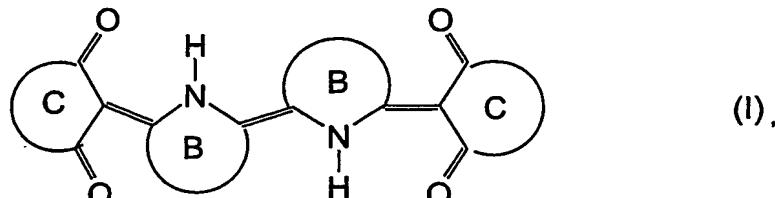
10

**Anwendungsvergleichsbeispiel 3:**

Eine Applikation des Pigments aus Vergleichsbeispiel 2 in AM-Lack ergibt farbstarke, im Vollton deckend schwarze, in der Aufhellung blaue Lackierungen, die bedeutend trüber sind als die mit Verbindungen der Beispiele 1 bis 5.

Patentansprüche:

1) Verbindung der allgemeinen Formel (I)



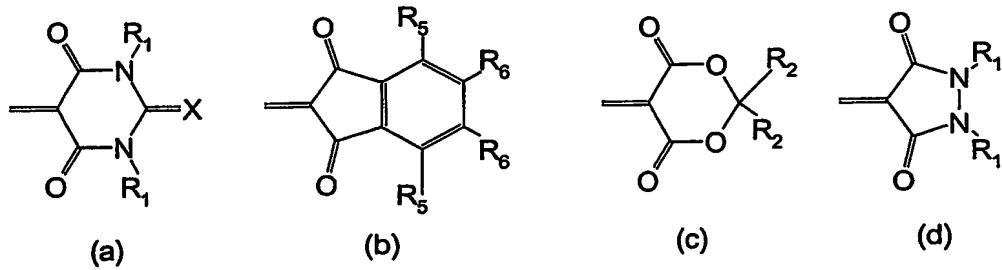
5

wobei C eine alicyclische oder heterocyclische Gruppe mit  $C_{2v}$ -Symmetrie bedeutet, und B für ortho-C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Arylen steht.

10 2) Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass B ortho-Phenylen oder 2,3-Naphthylen ist.

15 3) Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Ring C einem Ringsystem der Formeln (a) bis (d) entspricht,

15



wobei R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkyl-(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-aryl, einen heteroaromatischen Rest mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-COR<sub>3</sub> oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-OR<sub>4</sub>, stehen,

worin R<sub>3</sub> für Hydroxy, unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach mit Hydroxy oder Amino substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkylamino, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-alkyl)-amino, C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkyl-C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-aryl-amino, (C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Aryl)-amino, Di-(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Aryl)-amino oder C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>-Alkenyloxy steht,

und R<sub>4</sub> für Wasserstoff oder -CO-(C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkyl) steht, und n und m unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 6, bevorzugt 1 bis 4, stehen, und worin in R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> eine C-C-Einheit auch durch eine Ethereinheit C-O-C ersetzt sein kann,

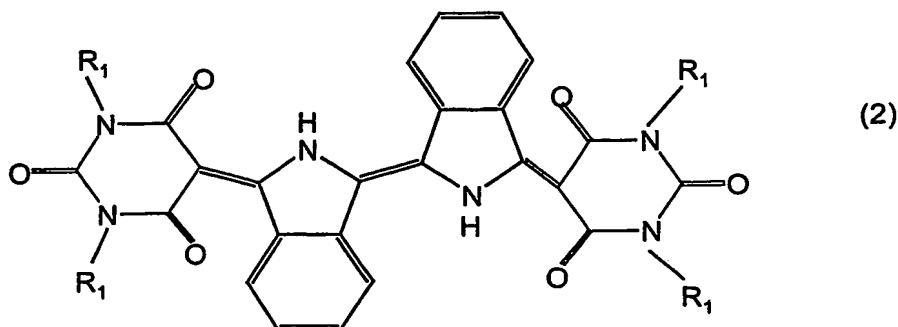
- 5 und X für =O, =S oder =NR<sub>2</sub> steht,  
und R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, CN, R<sub>1</sub>, OR<sub>1</sub>, SR<sub>1</sub>, NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>(OR<sub>1</sub>), SO<sub>2</sub>R<sub>1</sub>, SO<sub>2</sub>NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> oder PO<sub>2</sub>(OR<sub>1</sub>) bedeuten.

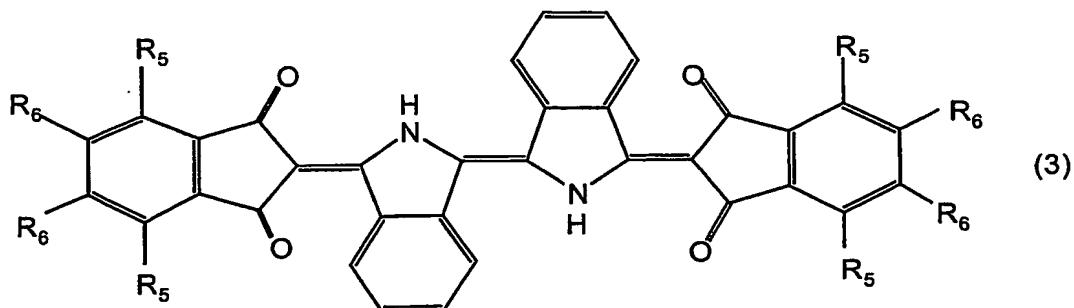
- 4) Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, Benzyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, Pyridyl, Pyrryl, Thienyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Pyrimidyl, Hydroxycarbonyl-C<sub>0</sub>-C<sub>18</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy carbonyl-C<sub>0</sub>-C<sub>18</sub>-alkyl, Aminocarbonyl-C<sub>0</sub>-C<sub>18</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylaminocarbonyl-C<sub>0</sub>-C<sub>18</sub>-alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylaminocarbonyl-C<sub>0</sub>-C<sub>18</sub>-alkyl, Di(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alkyl)-aminocarbonyl-C<sub>0</sub>-C<sub>18</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-arylaminocarbonyl-C<sub>0</sub>-C<sub>18</sub>-alkyl oder Di(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryl)-aminocarbonyl-C<sub>0</sub>-C<sub>18</sub>-alkyl bedeuten.

- 5) Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Cl, Br, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, Benzyl, Pyridyl, Pyrryl, Thienyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Pyrimidyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylthio, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylamino, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylamino, Di(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alkyl)-amino, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-arylamino, Di(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-)arylamino, SO<sub>3</sub>H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy sulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylsulfonyl oder Di(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alkyl)-aminosulfonyl bedeuten.

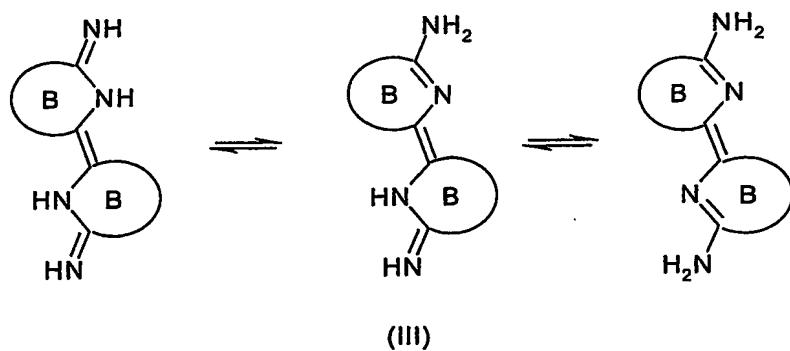
25

- 6) Verbindung der Formel (2) oder (3) gemäß Anspruch 3, 4 oder 5

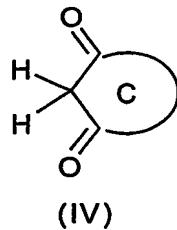




- 7) Verfahren zur Herstellung einer Verbindung gemäß einem oder mehreren der  
 5 Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der  
 Formel (III),



- 10 mit mindestens 2 Molequivalenten einer cyclischen Verbindung der Formel (IV)  
 kondensiert



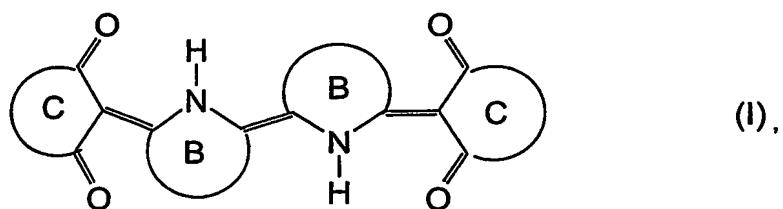
- 8) Verwendung einer Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1  
 15 bis 6 zum Einfärben oder Pigmentieren von organischen oder anorganischen, hoch-  
 oder niedermolekularen, insbesondere hochmolekularen organischen Materialien.

- 9) Verwendung nach Anspruch 8 als Farbmittel in Anstrichfarben auf öliger oder wässriger Grundlage, in Lacken, Tarnfarben, zum Spinnfärben, zum Massefärben oder Pigmentieren von Kunststoffen, in Druckfarben, in der Papiermassefärbung, zur Herstellung von Tinten, Ink-Jet Tinten auf wässriger oder nichtwässriger Basis,
  - 5 Mikroemulsionstinten und Tinten, die nach dem Hot-melt Verfahren arbeiten.
- 
- 10) Verwendung nach Anspruch 8 als Farbmittel für elektrophotographische Toner und Entwickler, sowie für Pulverlacke.

## Zusammenfassung

### $\beta$ -Isoindigofarbstoffe

5 Die Erfindung betrifft eine Verbindung der allgemeinen Formel (I)



wobei C eine alicyclische oder heterocyclische Gruppe mit  $C_{2v}$ -Symmetrie bedeutet, und B für ortho-C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Arylen steht, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung als Farbstoff zum Einfärben oder Pigmentieren von organischen oder anorganischen, hoch- oder niedermolekularen, insbesondere hochmolekularen organischen Materialien.